

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP404341576A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04341576 A  
TITLE: METHOD FOR LINING INNER FACE OF CYLINDER  
PUBN-DATE: November 27, 1992

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
KUSABE, ICHIRO  
TSUTSUMI, MASAYUKI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
KOBE STEEL LTDN/A

APPL-NO: JP03111906  
APPL-DATE: May 16, 1991

INT-CL (IPC): C23C026/00 , B23K026/00 , C23C026/02

US-CL-CURRENT: 427/556, 427/596

## ABSTRACT:

PURPOSE: To firmly bond an expected lining layer to the inner face of a cylinder regardless of the quality and thickness of the cylinder without generating a heat crack on its inner face.

CONSTITUTION: A coating layer 14 is formed on the inner face of a cylinder 1 with the powder of a lining material. The coating layer 14 is irradiated with a laser beam and melted, and the molten part is welded to the inner face of the cylinder and solidified to form a lining layer 18.

COPYRIGHT: (C) 1992, JPO&Japio

Fig 1) Cont w/ powder  
2) heat coating  
3) laser treat

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-341576

(43) 公開日 平成4年(1992)11月27日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 26/00	E	7217-4K		
B 2 3 K 26/00	E	7920-4E		
C 2 3 C 26/02		7217-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-111906

(22) 出願日 平成3年(1991)5月16日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 草部 一郎

兵庫県高砂市美保の里16-37

(72) 発明者 堤 正之

兵庫県加古川市加古川町西河原14-12

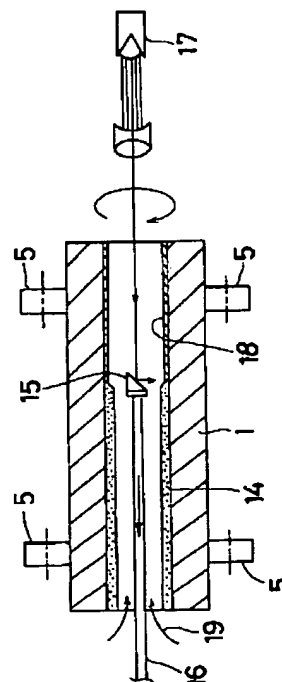
(74) 代理人 弁理士 安田 敏雄

(54) 【発明の名称】 筒状体内面のライニング方法

(57) 【要約】

【目的】 筒状体の材質、肉厚に拘らず、その内面にヒートクラックを発生させることなく、所期のライニング層を強固に接合形成する。

【構成】 筒状体の内面にライニング材の粉末により粉末被覆層を形成し、該粉末被覆層にレーザー光を照射しつつ熔融すると共に熔融部を筒状体内面に溶着させ凝固させてライニング層を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 筒状体の内面にライニング材の粉末により粉末被覆層を形成し、該粉末被覆層にレーザ光を照射しつつ溶融すると共に溶融部を筒状体内面に溶着させ凝固させてライニング層を形成することを特徴とする筒状体内面のライニング方法。

【請求項2】 分散媒中にライニング材の粉末を分散させたスラリーを筒状体の内面に塗布し、スラリー塗布層より分散媒を除去して粉末被覆層を形成する請求項1に記載した筒状体内面のライニング方法。

【請求項3】 ライニング材の粉末はNi基合金粉末、Co基合金粉末又はこれらの粉末に周期律表の第4, 5, 6族の金属の炭化物、窒化物、硼化物のいずれか一種以上の粉末が添加された混合粉末であり、分散媒は有機バインダー、揮発性有機溶剤、水のいずれか一種以上からなる液体である請求項2に記載した筒状体内面のライニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は各種管材や樹脂の射出・押出機シリンダ等の筒状体の内面のライニング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 筒状体の内面に耐食・耐摩耗性あるいは鏡面性、清浄性等の各種機能を付与するために、所期の物性を有するライニング材によって筒状体内面にライニング層を形成することが行われる。ライニング層を容易にかつ筒状体の内面に強固に接合する方法として、特開平1-154819号公報に開示されている方法がある。この方法は、ライニング対象である筒状体の内部にライニング層となる管体を同心状に挿入し、両部材の接触部にレーザ光を照射しつつ、筒状体の外面より絞り加工を行ない、両部材を接合するものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ソリッドのライニング材は、高密度エネルギーのレーザ光が照射されると急激な熱勾配（熱衝撃）が生じ、ビームの進行方向に多数のヒートクラックが発生する。このクラックはレーザ光の照射によって溶融したライニング材の溶融プールより深く、ビード直下に多数残留し、品質欠陥を招来する。尚、クラックの深さはビードの厚み、即ち照射エネルギーに比例するため、クラックの発生は不可避免的に生じる。もっとも、筒状体およびライニング用管体が共に靱性の高い溶接性の良好な材料であれば熱衝撃によるヒートクラックはある程度回避されるが、適用される材質上大きな制約が生じ、通常の耐食、耐摩耗材は適用困難である。また、両者の接合に際し、外側の筒状体を絞り加工する必要があるため、肉厚の大きい筒状体の内面ライニングに適用し難いという問題がある。

【0004】 本発明はかかる問題に鑑みなされたもの

で、筒状体の材質、肉厚に拘らず、その内面にヒートクラックを発生させることなく、所期のライニング層を強固に接合形成することができる筒状体内面のライニング方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、筒状体の内面にライニング材の粉末により粉末被覆層を形成し、該粉末被覆層にレーザ光を照射しつつ溶融すると共に溶融部を筒状体内面に溶着させ凝固させてライニング層を形成することを発明の構成とする。前記粉末被覆層の形成に際しては、分散媒中にライニング材の粉末を分散させたスラリーを筒状体の内面に塗布し、スラリー塗布層より分散媒を除去することによって、容易に形成できる。

## 【0006】

【作用】 筒状体の内面に形成された粉末被覆層は、レーザ光の高エネルギーにより急速に溶融され、レーザビーム径に沿った形状の溶融プールを形成する。該溶融プールの形成の際、プール直下の筒状体内表面も部分的に溶融される。このため、溶融プールの急冷凝固によって形成されたライニング層は筒状体内面に強固に溶融接合された状態となる。尚、粉末被覆層の形成の際、有機バインダーを使用しても、粉末被覆層中に残留したバインダーは、レーザ光の照射時に蒸発除去される。

【0007】 粉末被覆層の溶融および溶融プール直下の筒状体表面の溶融深さは、粉末被覆層に照射するレーザビームのエネルギー（入力ワット数）の調整により制御可能であり、筒状体内面にレーザビームが直接照射されないため、該内面すなわち接合面におけるヒートクラックの発生が回避される。従って、ライニング材料や筒状体に材質上の制約は生じず、又筒状体の肉厚に拘らず、所期のライニング層を筒状体内面に形成できる。

【0008】 また、本発明の実施に際しては、筒状体の内部にレーザ反射プリズムを軸心上に沿って相対移動かつ相対回転自在に支持するだけで、筒状体の外部より軸心に沿って入射されたレーザ光を反射プリズムを介して筒状体内周面全域に容易に照射することができ、ライニング対象の筒状体の内径や長さによってほとんど左右されず、所期のライニング層を容易に形成することができる。

## 【0009】

【実施例】 本発明のライニング対象となる筒状体としては、管材や中実材の中心に孔明け加工を施した各種金属材料を用いることができる。材質は、機械構造用炭素鋼や合金鋼等、特に制限はない。本発明を実施するには、まず、筒状体の内面に所期のライニング材の粉末からなる粉末被覆層を形成する。前記ライニング材の粉末としては、ライニング層に要求される耐摩耗性や耐食性等の物性に応じて、Ni基やCo基等の合金粉末又はこれらの粉末に周期律表の第4, 5, 6族の金属の炭化物、窒化物、硼化物のいずれか一種以上のセラミックス粉末が添加された混合粉末を挙げることができる。

【0010】筒状体の内周面に前記粉末被覆層を形成するには、前記粉末に分散媒を加えて混合したスラリーを準備し、図1に示すように、該スラリー2を回転自在に支持された筒状体1の内部に注入し、その両開口端に装着された端板3の内周部に設けられたポーラス部材4からスラリー塗布層7中の液分を脱液する。同図中、5は硬質ゴムローラ、6はスラリー供給用の注入樋である。この方法は、筒状体1が長尺の場合、特に有効な方法である。筒状体1が短尺のものや非円筒状のものでは旋盤のチャック機構を適用すればよい。

【0011】前記スラリーの分散媒としては、水、揮発性有機溶剤、これらの液体に有機バインダーを添加したものを使用することができる。有機バインダーとしては、天然又は合成の高分子物質を水や揮発性有機溶剤に溶かした各種接着剤を利用することができる。スラリー塗布層7から液分が脱液された筒状体1は、次に、図2に示すように、減圧状態で加熱乾燥される。乾燥室9には排気孔10、ヒータ11が設けられており、筒状体1は回転ローラ12上に載置されて低速回転下で乾燥される。加熱温度は、バインダーを含む分散媒を使用したときは、バインダーが燃焼消失する温度に設定すればよい。

【0012】次に、脱脂・乾燥された粉末被覆層14を有する筒状体1は、図3に示すように、回転下で、粉末被覆層14にレーザー光が照射される。筒状体1は硬質ゴムローラ5によって回転自在に支持されており、その一端開口には先端部にレーザー反射プリズム15が付設された支持軸16が軸心方向に沿って進退自在に挿入されている。又、他端開口からレーザー発振器17から発射されたレーザー光が軸心方向に沿って筒状体1の内部に入射されている。レーザー光はプリズム15に入射すると直角方向に屈折して、粉末被覆層14に照射され、照射部分のライニング粉末を熔融して、熔融プールを形成する。この際、レーザー発振器の出力を調整して、筒状体1の内表面もわずかに熔融させるようにする。支持軸16を連続的に後退させることにより、プリズム15の反射位置も後退し、粉末被覆層14は順次熔融され、急冷凝固してライニング層18になると共に筒状体1の内周面に強固に溶着接合される。尚、Arガス等の不活性ガス19を粉末被覆層14の内面に流しておくことにより、熔融プールの酸化を防止することができる。

【0013】本発明のライニング方法は、金属、鉱物、鉱油、食品、化学薬品等の輸送管、樹脂機械用各種シリンダ、その他ストレートダイやクロスヘッドダイ等の筒状体の内面ライニング手段として好適である。次に、具体的実施例として、樹脂押出し成形機用長尺単軸シリンダの内面ライニング例を示す。

(1) S C M 440 調質材 (H s 35)、 $\phi 320 \times 4100$ mmの素材に深孔穿孔機により内径 $\phi 99$ mmの孔を明けて、シリンダ本体(円筒状体)を製作した。内面粗度はR<sub>max</sub> 20~25Sに加工した。

(2) (1)と並行して、N i 基耐摩・耐食合金にクロム碳化物 (C r B)、タングステンカーバイド (W C) を重量パーセントで20%添加し、乾式高エネルギーボールミルにより3 H r 粉碎混合し、ライニング用混合粉末を得た。

【0014】該混合粉末を100重量部、メチルアルコールを100重量部、ワックス(木ロウ)を10重量部として配合し、ニーダで2 H r 湿式混合し、粉末スラリーを得た。

10 (3) シリンダ本体を図1の遠心機に取付け、遠心重力倍数 (G) が約60~65Gとなる回転数を与え、シリンダ本体の開口端より、端板を介してスラリーを注入した。注入量は、本体内面に約4mm厚のスラリー塗布層が形成される量とした。注入後メチルアルコールが脱液されるまで約20分間回転を継続した。

(4) 脱液後、図2の減圧炉に装入し、低回転下で室温から450Kまで昇温し、脱脂、乾燥した。

(5) 粉末被覆層が形成されたシリンダ本体を、図1の遠心機に再度セットし、図3のように、先端に反射プリズムを取付けた支持軸をレーザー入射側開口端まで挿入し、レーザー光のセンタリングを行ない、軸心にプリズムをセットした。その後、支持軸挿入側よりArガスを微量(1 l / min) 流入させ、同時にシリンダ本体を内面周速が250~280mm/minとなるように回転させ、レーザービームを1.8KWの出力で照射した。この際、プリズムの送り速度は5mm/Revとした。この結果、層厚1.8~2.0mmのライニング層が全長に亘って接合されたシリンダ素管が得られた。

20 (6) シリンダ素管の内面を機械加工し、外径 $\phi 315$ mm×内径 $\phi 96$ mm×4060mm (L/D = 42) の長尺複合シリンダを得た。ライニング層の表面硬度はHRC66であった。

【0015】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明のライニング方法は、筒状体の内面にライニング材の粉末からなる粉末被覆層を形成し、該被覆層にレーザー光を照射するので、高エネルギーのレーザー光によってライニング材を容易に熔融することができ、又レーザー光が直接筒状体内面に照射されないためヒートクラックの発生のおそれがなく、所期のライニング層を筒状体内面に強固に溶着接合することができる。また、実施に際し、筒状体の材質、肉厚、寸法に制限がほとんどなく、利用価値が高いと同時にレーザー光の高エネルギー密度によって、融点の高いセラミックス材料等のライニング層形成も可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】スラリー塗布層の形成状態を示す筒状体の断面図である。

【図2】スラリー塗布層の脱脂、乾燥状態を示す筒状体の断面図である。

50 【図3】粉末被覆層にレーザー光を照射することによりラ

5

6

イニング層の形成状態を示す筒状体の断面図である。

【符号の説明】

1 筒状体

7 スラリー塗布層

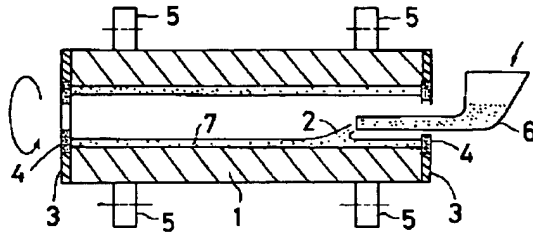
14 粉末被覆層

15 レーザ反射プリズム

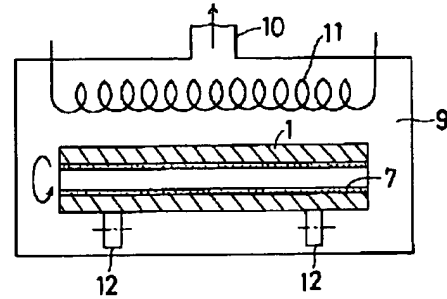
17 レーザ発振器

18 ライニング層

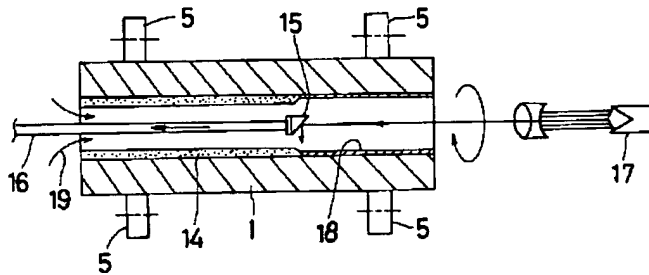
【図1】



【図2】



【図3】



PUB-NO: EP000622476A1  
DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 622476 A1  
TITLE: Metal substrates with laser-induced MMC coating.  
PUBN-DATE: November 2, 1994

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
LIECHTI, THOMAS CH  
BLANK, EBERHARD CH

(11)  
Al + Al alloy sub  
- apply Si (2)  
⇒ surface layer (200µm) 2-3 mm thick  
Al Si matrix w/ SiC particles

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
ALUSUISSE LONZA SERVICES AG CH

APPL-NO: EP94810169  
APPL-DATE: March 18, 1994


PRIORITY-DATA: CH00096993A (March 30, 1993)

INT-CL (IPC): C23C024/10 , C23C026/02 , C22F003/00

EUR-CL B23K035/28 , C22F001/043 , C22F003/00 , C23C024/10 ,  
(EPC): C23C026/02

US-CL-CURRENT: 427/597

## ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> In a material consisting of aluminium or aluminium alloys with a wear-resistant and load-bearing MMC surface layer, the MMC layer has a layer thickness of between 200 µm and 3 mm and contains homogeneously distributed SiC particles in an AlSi matrix, which is hypereutectoid with respect to the Si content, with primary Si crystals. The material is particularly suitable for applications, where wear or weight are critical and in which additionally a high strength of the material is demanded. The invention also relates to the process for the laser-induced production of the wear-resistant and load-bearing MMC layers (6) on substrates (3) of aluminium or aluminium alloys. 



Europäische Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer : **0 622 476 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **94810169.6**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C23C 24/10, C23C 26/02,  
C22F 3/00**

(22) Anmeldetag : **18.03.94**

(30) Priorität : **30.03.93 CH 969/93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**02.11.94 Patentblatt 94/44**

(84) Benannte Vertragsstaaten :  
**AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(71) Anmelder : **ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG  
CH-8034 Zürich (CH)**

(72) Erfinder : **Liechti, Thomas  
Biolett 19  
CH-1680 Romont (CH)  
Erfinder : Blank, Eberhard  
Mont Robert 59  
CH-1020 Renens (CH)**

(54) **Metallsubstrate mit laserinduzierter MMC-Beschichtung.**

(57) Werkstoff aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit einer verschleißfesten und tragenden MMC-Oberflächenschicht. Die MMC-Schicht weist eine Schichtdicke zwischen 200 µm und 3 mm auf und enthält homogen verteilte SiC-Partikel in einer betreffend Si-Anteil übereutektischen AlSi-Matrix mit Si-Primärkristallen. Der Werkstoff ist besonders geeignet für verschleißkritische oder gewichtskritische Anwendungen, bei denen zudem eine hohe Festigkeit des Werkstoffs gefordert wird.

Die Erfindung betrifft auch das Verfahren zur laserinduzierten Herstellung der verschleißfesten und tragenden MMC-Schichten (6) auf Substraten (3) aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen.

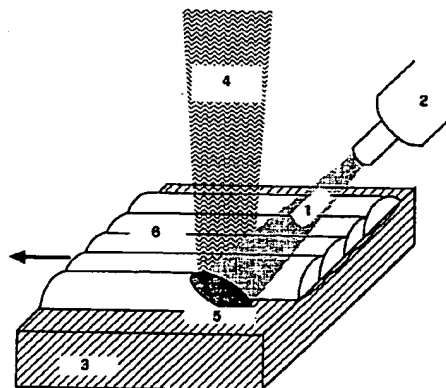


Fig. 2: Prinzip des erfindungsgemässen laserinduzierten Pulverbeschichtungsverfahrens

EP 0 622 476 A1



Vorliegende Erfindung betrifft einerseits einen Werkstoff aus Aluminium der Aluminiumlegierungen mit einer verschleissfesten und tragenden MMC-Oberflächenschicht sowie dessen Verwendung für verschleisskritische oder gewichtskritische Anwendungen, bei denen zudem eine hohe Festigkeit des Werkstoffes gefordert wird, und andererseits ein Verfahren zur laserinduzierten Herstellung solcher MMC-Schichten auf Aluminium- oder Aluminiumlegierungssubstraten sowie dessen Verwendung zur Herstellung von 200 µm bis 3 mm dicken MMC-Schichten.

MMC steht dabei für die englische Abkürzung von Metal Matrix Composite und bedeutet soviel wie Metall-Matrix-Verbundschicht. Mit dem Begriff MMC wird im vorliegenden Text stets die sich auf einem Substrat befindende Verbundschicht bezeichnet. Das Substrat selbst kann aus Aluminium, Aluminiumlegierungen oder Legierungen auf Al-Basis bestehen oder aber einen Verbundwerkstoff darstellen, dessen zu beschichtende Oberfläche aus einem der zuvor genannten Aluminium-haltigen Materialien besteht. Unter dem Begriff Aluminiumsubstrat werden im weiteren Verlauf dieser Beschreibung stets alle handelsüblichen Werkstoffe aus Reinaluminium oder Aluminiumlegierungen verstanden.

Oberflächenbeschichtete Aluminiumsubstrate, die mit einer harten und abriebfesten MMC-Schicht versehen sind, zeigen oft eine hohe Verschleissfestigkeit sowie gute Gleiteigenschaften und können überall dort eingesetzt werden, wo die Oberflächeneigenschaften wie beispielsweise Härte, Tragfähigkeit oder Warmfestigkeit vollflächig oder partiell verbessert werden müssen.

Metalloberflächen von bewegten Konstruktionsteilen, die beispielsweise mit einer anderen, üblicherweise metallischen Oberfläche in Gleitkontakt stehen, unterliegen allgemein grossen Verschleisserscheinungen und dies insbesondere bei Verwendung von Werkstoffen aus Aluminium. Deshalb benötigen solche Konstruktionsteile oft eine verschleissfeste Beschichtung. Der Verschleiss hängt weitgehend von den mechanischen Eigenschaften und dem Mikrogefüge der jeweiligen Materialien ab. Im allgemeinen werden an verschleissfeste Beschichtungen hohe Anforderungen gestellt, wie beispielsweise gute Haftung der Beschichtung auf dem Substrat, hohe Verträglichkeit der einzelnen Komponenten bezüglich ihrer thermomechanischen Eigenschaften (Wärmeausdehnung) und gute Wärmeleitung sowohl im Substrat wie auch in der Beschichtung und insbesondere auch am Übergang zwischen der Beschichtung und dem Substrat. Um eine hohe Lebensdauer solcher Werkstoffe zu gewährleisten, muss im allgemeinen zudem die Löslichkeit der Beschichtungsbestandteile im Substrat (Diffusion) möglichst klein, die Dicke der verschleissfesten Beschichtung möglichst gross (Abrieb) und die Härte der Beschichtung hoch sein (Reibung).

Aluminiumsubstrate, die mit einer MMC-Schicht versehen sind, verbinden Eigenschaften wie hohe Materialfestigkeit, Oberflächenhärte und Tragfähigkeit des entsprechenden MMC-Verbundes mit der Dehnbarkeit und Zähigkeit des Aluminiumsubstrates. Das resultierende günstige Verhältnis zwischen Steifigkeit und Gewicht machen solche Werkstoffe sehr interessant für deren Verwendung in gewichtskritischen Anwendungen, bei denen hohe Werkstoffeigenschaften gefordert werden, wie beispielsweise im Bereich der Luft- und Raumfahrt oder für hochbeschleunigte Komponenten im Fahrzeugbau sowie in der Maschinen- und Textilindustrie.

Es ist bekannt, dass Einlagerungen von Keramikstoffen in Aluminiumlegierungen, deren Eigenschaften bezüglich Elastizitätsmodul und Härte stark verbessern und die Werkstoffeigenschaften bezüglich Warm- und Ermüdungsfestigkeit wesentlich erhöhen. Die Einlagerung von Keramikstoffen in die Oberfläche von Aluminiumsubstraten kann durch Deposition einer Keramik-Metall-Pulvermischung auf die Substratoberfläche und nachfolgendes Aufschmelzen des Metallpulvers und eines Teils der Substratoberfläche geschehen.

So beschreibt die Europäische Patentschrift EP 0 221 276 ein Verfahren für die Herstellung von keramischen Verbundschichten auf Oberflächen von Aluminiumlegierungssubstraten mittels Deposition eines entsprechenden Pulvergemisches auf die Substratoberfläche und nachfolgendes Aufschmelzen des Pulvers und eines Teils der Substratoberfläche mittels Laserstrahlen, wobei sich durch Verschmelzung der Pulver- und Substratbestandteile eine Legierung bildet, die nach Abkühlung eine dünne keramische Verbundschicht entstehen lässt. Diese Methode zur Aufbringung von keramischen Verbundschichten wird im weiteren als sogenanntes Auftragsbeschichten bezeichnet. Das dabei verwendete Pulvergemisch enthält einerseits ein Pulver aus einem Carbide eines Metalles wie beispielsweise Titancarbid, Tantalcarbid, Wolframcarbid oder Molybdän-carbid und andererseits ein Metallpulver enthaltend Silizium und ein Metall, welches intermetallische Verbindungen mit Silizium bildet, wie beispielsweise Kupfer, Tantal, Wolfram oder Molybdän. Nachteile dieses Verfahrens bestehen einerseits in der Wahl der Komponenten des Pulvergemisches, welche durch ihre unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten thermomechanische Spannungen in der Verbundschicht hervorrufen und andererseits in der Notwendigkeit des Zulegierens schwerer Elemente, um die hohe Dichte der Karbide zu kompensieren und somit eine Sedimentation der Karbide zu vermeiden.

In der Publikation "Laser Treatment Materials" (Pap. Eur. Conf.), Oberursel (DE), Ed. Bany L. Mordike, 1992, Seite 245-250 wird ein derartiges Auftragsbeschichtungsverfahren beschrieben. Dabei werden zur Erhöhung der Oberflächenhärte von AlSi-Legierungen Keramikpartikel wie SiC, TiC, B<sub>4</sub>C, ZrO<sub>2</sub> auf die entsprechende Oberfläche deponiert und durch laserinduziertes Aufschmelzen der Oberflächenschicht in diese ein-

gearbeitet, wobei die Oberflächenschicht etwa 3 mm tief aufgeschmolzen wird. Nach der Verfestigung des aufgeschmolzenen Oberflächenbereiches zeigen sich im wesentlichen zwei Bereiche: in zentraler Zone aus einem Gemisch von Keramikpartikel und Substratmaterial sowie eine äussere Zone aus schnell abgeschrecktem AlSi. Da der Vermischungsprozess der Keramikpartikel mit dem Substratmaterial zeitlich auf den aufgeschmolzenen Zustand dieser Oberflächenschicht begrenzt ist, führt dieses Verfahren bezüglich der Verteilung der Keramikpartikel zu sehr inhomogenen Oberflächenschichten und demzufolge -- bedingt durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung der verschiedenen Zonen -- zur Bildung von Mikrorissen in der Oberflächenschicht.

In der Publikation "Mémoires et études scientifiques de la revue de métallurgie", Bd. 89, Nr. 11, November 1992, Paris, Seiten 711-723 XP328376, K. Marcellou et al., 'Traitement superficiel par laser de l'alliage d'aluminium 2024 par injection de poudre de SiC: étude microstructurale et comportement en usure-frottement' wird ein Beschichtungsverfahren beschrieben, bei dem die Oberfläche laserinduziert aufgeschmolzen und SiC-Pulver mittels eines Trägergases in die Schmelzzone geleitet wird. Der starken Reflexion von Aluminiumoberflächen wegen, muss die zu bearbeitende Substratoberfläche vorgängig aufgeraut werden. Die Verteilung der SiC-Partikel wird im wesentlichen durch Konvektions- und Diffusionsvorgänge in der laserinduzierten Schmelzzone bestimmt und ist somit schwierig zu kontrollieren. Durch den verfahrensbedingten Temperaturgradienten in der Schmelzzone zeigen die erhaltenen MMC-Schichten eine Struktur mit drei bezüglich ihrer Zusammensetzung unterschiedlichen Schichten. Um die Homogenität wenigstens teilweise zu verbessern, müssen die so hergestellten Schichten während 15 bis 20 Minuten einer weiteren Temperaturbehandlung bei 480 bis 500°C unterzogen werden.

Ein ähnliches Verfahren zur Bildung von MMC-Schichten durch laserinduziertes Aufschmelzen der Substratoberfläche und simultanes Aufbringen von feinkörnigem SiC-Pulver mittels einem Trägergas wird in der Publikation "Key Engineering Materials", Bd. 46, 47, 1990 CH, Seiten 415-424, Riccardi et al., 'Laser assisted formation of a wear resistant SiC-metal composite on the surface of a structural aluminium alloy' beschrieben. Die verfahrensbedingte Schwierigkeit der hohen Reflexion von Aluminiumoberflächen wird dabei durch Deposition einer Graphitschicht überwunden. Zudem durchläuft das SiC-Pulver auf dem Weg von der Düse auf die Substratoberfläche den Laserstrahl und wird dadurch etwas aufgeheizt. Die Verteilung der SiC-Partikel in der Oberflächenschicht wird jedoch wiederum nur durch Konvektion und Diffusion bestimmt, wobei diese Vorgänge -- neben den Materialeigenschaften -- im wesentlichen durch den in der Schmelzzone gebildeten Temperaturgradienten beeinflusst werden.

Nebst der inhomogenen Verteilung der in die Substratoberfläche eingebrachten SiC-Partikel zeigen nach den obgenannten Verfahren hergestellte MMC-Schichten häufig nadelförmige SiC-Kristalle, welche zu inhomogenen Eigenschaften der MMC-Schicht führen.

Allgemein ergeben sich bei der laserinduzierten Aufschmelzung eines Keramikpartikel enthaltenden Pulvergemisches und dessen Legierung mit der Oberfläche von Aluminiumsubstraten folgende Schwierigkeiten:

- Durch die relativ kurzzeitige laserinduzierte Aufschmelzung ergibt sich oft eine schlechte Durchmischung der Legierungsbestandteile, insbesondere wenn das Pulvergemisch aus mehreren Legierungselementen sehr unterschiedlichen Schmelzpunktes besteht.
- Die Keramikpartikel zeigen vielfach eine schlechte Benetzbarkeit gegenüber den anderen Legierungsbestandteilen, was zu einer inhomogenen Partikelverteilung führen kann.
- Bedingt durch das unterschiedliche spezifische Gewicht der Keramikpartikel und der anderen sich in der Schmelzzone befindlichen Legierungsbestandteile findet eine zeit- und temperaturabhängige Entmischung statt, was zu einer Anreicherung der Keramikpartikel am Boden, bzw. der Oberfläche der Schmelzzone führen kann.
- Wenn die Keramikpartikel Metalloxide wie beispielsweise  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  oder Metallnitride wie beispielsweise  $Si_3N_4$ , AlN enthalten, kann sich während des Legierungsvorganges ein Teil der Keramikpartikel in der Schmelzzone zersetzen. Dabei neigen Keramikpartikel, die Metalloxide enthalten, zur Zersetzung unter Bildung von Sauerstoff, und Keramikpartikel, die Metallnitride enthalten, zur Zersetzung unter Bildung von Stickstoff. Da diese Gase durch die kurzen Aufschmelzvorgänge keine Zeit zum Entweichen aus der Schmelze haben, bilden sich dann oft unerwünschte Gaseinschlüsse, die zusammen mit den zersetzten Keramikpartikeln zu inhomogenen und mechanisch wenig stabilen Verbundschichten führen.
- Der für die laserinduzierte Aufschmelzung üblicherweise verwendete  $CO_2$ -Laser emittiert elektromagnetische Strahlung im Infraroten Bereich mit einer typischen Wellenlänge der energiereichsten Strahlung von 10,6  $\mu m$ . Da elektromagnetische Strahlung von dieser Wellenlänge von Aluminiumsubstraten nur sehr schwach absorbiert wird, ist das Auflegieren des Substrates auf diese Weise nur schwer durchführbar und führt üblicherweise zu geringen Schichtdicken der Verbundschichten. Beim Auftragsbeschichten geschieht der Aufbauprozess der Substratoberfläche vorwiegend durch Aufschmelzen des

Pulvergemisches und nachfolgender Wärmeleitung auf die Substratoberfläche. Je nach Grösse und Temperatur der Schmelzzone kann die zeit- und temperaturabhängige Zersetzungsrates der Keramikpartikel entsprechend hoch werden; zudem wird damit die Legierungsqualität schlecht kontrollierbar.

5 Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, einen Werkstoff aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit einer MMC-Oberfläche zur Verfügung zu stellen, dessen MMC-Schicht verschleissfest, d.h. hart, abriebfest sowie porenfrei ist, und durch eine entsprechend grosse MMC-Schichtdicke lokal angreifende Kräfte auf eine grössere Fläche des Substrates verteilt (Herz'sche Pressung) und dadurch der MMC-Schicht einen tragfähigen Charakter verschafft.

10 Eine weitere Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, ein Verfahren für die reproduzierbare Herstellung von Werkstoffen mit einer verschleissfesten und tragenden MMC-Oberfläche anzugeben, das die oben beschriebenen Schwierigkeiten für die MMC-Beschichtung von Aluminiumsubstraten überwindet.

Erfindungsgemäss wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass die MMC-Schicht homogen verteilte SiC-Partikel in einer betreffend Si-Anteil übereutektischen AlSi-Matrix mit Si-Primärkristallen enthält und die MMC-Schicht eine Schichtdicke von 200 µm bis 3 mm, aufweist.

15 Der erfindungsgemässe Werkstoff basiert auf einem Aluminiumsubstrat mit einer verschleissfesten und tragenden MMC-Oberfläche, wobei das Substrat aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung besteht, dessen Reinheit resp. Zusammensetzung unkritisch ist. In der Praxis haben sich Aluminium einer Reinheit von beispielsweise 98,3 % und höher oder Legierungen auf Al-Basis mit und ohne Dispersionshärtung sowie Al-Verbundwerkstoffe bewährt. Bevorzugt werden Guss-, Walz-, Knet- und Schmiedelegerungen aus Aluminium.

20 Beispiele bevorzugter Substratmaterialien sind die Presslegierung CEN 7149, die Gusslegierung CEN 44400 und die Walzlegierung CEN 42100, deren Zusammensetzungen in Gew.-% der jeweiligen Elemente in Tabelle 1 angegeben sind.

Tabelle 1: Zusammensetzung bevorzugter Substratmaterialien in Gew.-% der jeweiligen Elemente.

	Al	Zn	Mg	Cu	Zr	Mn	Fe	Si	Cr	Ti
25 CEN 7149	Bal.	6.9	2.7	1.8	0.18	0.18	0.09	0.08	0.02	0.01
30 CEN 44400	Bal.	0.1	0.1	0.03	-	0.3-0.4	0.4	7	-	0.05
CEN 42100	Bal.	0.07	0.25-0.4	0.03	-	0.05	0.15	6.7-7.5	-	0.06-0.12

35 Die Substratmaterialien können beispielsweise durch Giessen, Fliesspressen, Strangpressen oder Walzen hergestellt sein.

Die MMC-Schicht des erfindungsgemässen Werkstoffes weist bevorzugt eine Schichtdicke von 1 bis 1,8 mm auf. Die Korngrösse der in der AlSi-Matrix eingeschlossenen Siliziumcarbid (SiC)-Partikel beträgt beispielsweise zwischen 5 µm und 100 µm. Die in der AlSi-Matrix enthaltenen Si-Primärkristalle weisen typischerweise eine Korngrösse zwischen 5 µm und 50 µm auf. Die AlSi-Matrix ist eine Legierung aus Aluminium (Al) und Silizium (Si), wobei deren Si-Anteil z.B. zwischen 20 Gew.-% und 50 Gew.-% liegt. Der Anteil der SiC-Keramikpartikel in der AlSi-Matrix liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%.

Die Lebensdauer des Werkstoffes, d.h. die mögliche Verwendungsdauer des Werkstoffes, während der er dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften beibehält, hängt stark von der technischen Belastung des Werkstoffes ab. Um eine hohe Lebensdauer eines solchen Werkstoffes zu ermöglichen, muss die beim technischen Einsatz meist an der Werkstoffoberfläche entstehende Wärme schnell abgeführt werden. Beim erfindungsgemässen Werkstoff wird dies insbesondere durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit, die sich aus der Kombination der Wärmeleitfähigkeiten der Al-reichen Matrix mit einer Wärmeleitfähigkeit zwischen 100 und 200 W/mK und der SiC-Partikel mit einer Wärmeleitfähigkeit zwischen 40 und 100 W/mK ergibt, erreicht.

50 Eine hohe Haftfestigkeit der MMC-Schicht auf dem Substrat, ist für die Lebensdauer des Werkstoffes von entscheidender Bedeutung. Ebenso wichtig ist jedoch im Hinblick auf die thermomechanische Belastung (Rissbildung) des Werkstoffes der thermische Längenausdehnungskoeffizient der MMC-Schicht, der je nach Schichtzusammensetzung zwischen  $9 \cdot 10^{-6}$  1/K und  $20 \cdot 10^{-6}$  1/K betragen kann.

55 Weitere für die Verschleissfestigkeit der erfindungsgemässen Werkstoffes wichtige Eigenschaften sind die Porosität der MMC-Schicht von beispielsweise weniger als 5 %. Der Anteil an Aluminiumcarbid ( $Al_4C_3$ ) in der MMC-Schicht soll deshalb weniger als 1 Gew.-% betragen.  $Al_4C_3$ -Bestandteil können bezüglich Verschleiss die mechanischen Eigenschaften der MMC-Schicht verschlechtern und reagieren zudem empfindlich

auf Feuchtigkeit, wobei Aluminiumhydroxid freigesetzt wird.

Die gute Homogenität einer erfindungsgemässen MMC-Schicht auf einem Substrat aus CEN 42100 kann beispielhaft durch Figur 1 entnommen werden.

Figur 1 zeigt ein metallurgisches Schliffbild einer typischen MMC-Schicht, die 40 % SiC in einer AlSi40-Matrix enthält. Die Bezeichnung AlSi40 bedeutet eine AlSi-Matrix mit 40 Gew.-% Si. Im Schliffbild sind deutlich die schwarzen SiC-Partikel sowie die grauen Si-Kristalle in der AlSi-Matrix zu erkennen. Zudem können die Verhältnisse der Korngrössen der einzelnen Bestandteile der verschleissfesten Verbundschicht sowie deren räumliche Verteilung erkannt werden.

Der erfindungsgemässe Werkstoff kann aufgrund seiner hohen Verschleissfestigkeit und guten Gleiteigenschaften für hochbeanspruchte Teile im Fahrzeug- oder Maschinenbau, wie beispielsweise im Pumpenbau oder in fremd- oder selbstgezündeten Verbrennungsmotoren für Tasselstössel, Kolben, Ventilsitze oder in Schaltgetrieben für Schaltgabeln eingesetzt werden. Weitere wichtige Anwendungen des erfindungsgemässen Werkstoffes finden sich bei Konstruktionsteilen mit durch Reibung und Abrasion beaufschlagten Oberflächen, wie beispielsweise für Bremsbeläge von Scheiben- oder Trommelbremsen.

Der hohen Festigkeit und Steifigkeit bei gleichzeitig gegenüber anderen Werkstoffen geringem Gewicht wegen, findet der erfindungsgemässe Werkstoff zudem viele Anwendungsmöglichkeiten in gewichtskritischen Anwendungen wie beispielsweise in der Luft- und Raumfahrt oder für hoch beschleunigte Komponenten im Fahrzeugbau sowie in der Maschinen- und Textilindustrie.

Bezüglich des Verfahrens wird die gestellte Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass entweder ein Pulvergemisch, enthaltend Si-Pulver, SiC-Partikel und vorlegiertes AlSi-Pulver, oder ein Pulvergemisch, enthaltend Si- und Al-Pulver sowie SiC-Partikel, mittels einer Strömung eines inerten Trägergases durch eine Düse, welche auf die Substratoberfläche gerichtet ist, bewegt wird, und das Pulvergemisch auf seiner Flugbahn zwischen der Düsenöffnung und der Substratoberfläche zur Wärmeaufnahme einen Laserstrahl durchläuft, wobei der Laserstrahl auf die Auftrefffläche des Pulvergemisches auf der Substratoberfläche gerichtet ist, und das Pulvergemisch beim Durchlaufen des Laserstrahls sowie durch die von der auf der Substratoberfläche befindlichen Schmelzzone abgestrahlten Wärme so stark erhitzt wird, dass ein wesentlicher Anteil der für die Herstellung einer homogenen Legierung aus dem Pulvergemisch notwendigen Wärmemenge durch das auf die Substratoberfläche auftreffende Pulvergemisch herbeigeführt wird, und sich auf der Substratoberfläche eine im wesentlichen durch den Laserstrahl und den Strahl des Pulvergemisches begrenzte Schmelzzone bildet, die das Pulvergemisch sowie einen geringen Anteil aufgeschmolzenen Substratmaterials enthält, und eine flächenhafte Bildung einer MMC-Schicht durch eine vorgegebene Relativbewegung zwischen dem zu beschichtenden Substrat und der Auftrefffläche des Pulvergemisches bzw. des Laserstrahls geschieht.

Der erfindungsgemässe Werkstoff kann demnach durch ein laserinduziertes Pulverbeschichtungsverfahren hergestellt werden. Die erfindungsgemässe Herstellung von MMC-Schichten geschieht durch Deposition eines Pulvergemisches mittels eines inerten Trägergases, wobei das das Pulvergemisch enthaltende Trägergas durch eine Düse strömt, welche auf die Substratoberfläche gerichtet ist, und das Pulvergemisch auf dem Weg zur Substratoberfläche einen Laserstrahl durchläuft.

Das für das erfindungsgemässe Verfahren verwendete Pulvergemisch enthält neben den SiC-Keramikpartikeln entweder Si- und vorlegierte AlSi-Pulverpartikel, oder Al- und Si-Pulverpartikel.

Bevorzugt werden im ersten Fall vorlegierte AlSi12-Partikel mit einer Korngrösse von 45 bis 105 µm. Bevorzugt wird Siliziumpulver einer typischen Korngrösse von 20 bis 100 µm. Bevorzugt wird weiter grobkörniges SiC mit einer Korngrösse zwischen 45 und 100 µm oder feinkörniges SiC mit Korngrössen von 5 bis 45 µm. Die Bezeichnung AlSi12 bedeutet eine AlSi-Matrix mit 12 Gew.-% Si. Die Mengenanteile der AlSi12 Partikel am gesamten Pulvergemisch betragen z.B. zwischen 28 und 90 Gew.-%, diejenigen des Si-Pulvers z.B. zwischen 5 und 43 Gew.-% und diejenigen der SiC-Partikel z.B. zwischen 1 und 50 Gew.-%.

Im zweiten Fall, d.h. bei Verwendung eines Pulvergemisches, das nebst SiC-Partikeln Al- und Si-Pulver enthält, wird Si-Pulver einer Korngrösse von 20 bis 45 µm bevorzugt. Bevorzugt wird SiC einer Korngrösse von 5 bis 100 µm. Bevorzugt wird weiter Al-Pulver einer Korngrösse von 5 bis 100 µm. Die zweckmässigen Mengenanteile des Al-Pulvers am gesamten Pulvergemisch betragen dabei zwischen 25 und 80 Gew.-%, diejenigen des Si-Pulvers zwischen 10 und 50 Gew.-% und diejenigen der SiC-Partikel zwischen 1 und 50 Gew.-%.

Das Pulvergemisch nimmt beim Durchlaufen des Laserstrahls sowie durch die von der auf der Substratoberfläche befindlichen Schmelzzone abgestrahlten Wärme sowie Energie auf, dass ein wesentlicher Anteil der für die Herstellung einer homogenen Legierung aus dem Pulvergemisch notwendigen Wärmemenge durch das auf die Substratoberfläche auftreffende Pulvergemisch herbeigeführt wird. Dabei ist der Laserstrahl derart auf die Substratoberfläche gerichtet, dass er im wesentlichen die Substratoberfläche ausleuchtet, auf der das Pulvergemisch auftrifft. Durch die direkt durch den Laserstrahl auf die Substratoberfläche übertra-

gene Wärmeenergie sowie durch die vom Pulvergemisch übertragene Wärmeenergie wird ein Teil der Substratoberfläche aufgeschmolzen und es bildet sich eine im wesentlichen durch den Laserstrahl und den Strahl des Pulvergemisches begrenzte Schmelzzone, die das Pulvergemisch sowie einen geringen Anteil aufgeschmolzenen Substratmaterials enthält. Da wegen der kurz gewählten Prozesszeiten nur eine geringe Schichtdicke der Substratoberfläche aufgeschmolzen wird, wird die stoffliche Zusammensetzung der Schmelzzone vorwiegend durch die Zusammensetzung des Pulvergemisches bestimmt. Eine flächenhafte Bildung einer MMC-Schicht erfolgt beispielsweise durch eine vorgegebene Relativbewegung zwischen dem zu beschichtenden Substrat und der Auftrefffläche des Pulvergemisches bzw. des Laserstrahls. Diese Relativbewegung kann entweder durch partielles oder vollflächiges Überstreichen der Substratoberfläche mit dem Laser- und Pulvergemischstrahl und/oder durch gezieltes Verschieben des Substrates gegenüber einem örtlich und zeitlich konstant bleibenden Laser- und Pulvergemischstrahl erreicht werden. Dabei bildet sich an jedem Ort der Substratoberfläche eine zeit- und ortsabhängige lokale Schmelzzone, in der die gewünschte MMC-Legierung gebildet wird.

Ein Hauptproblem bei der MMC-Herstellung mittels einer flüssigen Phase, wie sie die Schmelzzone darstellt, besteht in der Benetzbarkeit und der Reaktivität der Keramikpartikel oder Keramikfasern mit dem geschmolzenen Metall. Oft scheitert die Herstellung von SiC-enthaltenden MMC-Schichten an der schlechten Benetzbarkeit von SiC-Keramikpartikeln mit der Legierungsschmelze. Die Benetzbarkeit kann durch Zufügen von gewissen Legierungselementen wie beispielsweise Magnesium und Anwendung hoher Prozesstemperaturen verbessert werden.

Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Reaktivität von SiC, das thermodynamisch gegenüber einer Aluminiumschmelze nicht stabil ist und folgende chemische Reaktion eingehen kann:



Das entstehende  $\text{Al}_4\text{C}_3$  verschlechtert die mechanischen Eigenschaften des MMC. Zudem reagiert das Aluminiumcarbid empfindlich auf Feuchtigkeit, wobei Aluminiumhydroxid freigesetzt wird. Die temperaturabhängige Bildung von Aluminiumcarbid kann durch Zulegieren von Si zu Al vermindert werden.

Um die Bildung von  $\text{Al}_4\text{C}_3$  während des Legierungsprozesses möglichst niedrig zu halten, wurde gefunden, dass vorteilhaft mit einem hypereutektischen Si-Anteil gearbeitet wird, der grösser als 12 Gew.-% und bevorzugt grösser als 20 Gew.-% ist.

Die Si-Primärkristalle bleiben aufgrund der schnellen Erstarrung beim Laserprozess im Grössenbereich von z.B. kleiner als 50  $\mu\text{m}$ .

Die Reaktivität und die Benetzbarkeit sind zwei gekoppelte Probleme und hängen stark von der Reaktionsdauer zwischen den Keramikpartikeln mit der Aluminiumlegierungsschmelze, der Temperatur und der Legierungszusammensetzung ab. In diesem betrachteten System begünstigen hohe Temperaturen von über 1600 °C die Benetzbarkeit. Die Bildung von  $\text{Al}_4\text{C}_3$  gemäss Gleichung (1) an der Grenzfläche SiC-Al wird durch den hohen Si-Gehalt der Schmelze unterdrückt.

Für die Herstellung von SiC-enthaltenden MMC-Schichten auf Aluminiumsubstraten ist der Einsatz eines Lasers ideal, da für eine kurze Zeitdauer sehr hohe Temperaturen in der Metallschmelze erreicht werden können. Infolge der sehr schnellen Aufheizung des Legierungspulvers und der begrenzten Ausdehnung des Schmelzbades einerseits sowie infolge der gegenüber dem Schmelzbad grossen Wärmekapazität des Substrates andererseits, wird die Schmelze schnell abgekühlt, sodass die Zeitdauer des aufgeschmolzenen Zustandes sehr kurz wird, d.h. in der Grössenordnung von 0,05 s bis 0,5 s. Durch die schnelle Abkühlung der Schmelzzone entspricht die Zeitdauer des aufgeschmolzenen Zustandes im wesentlichen der Wechselwirkungszeit des Laserstrahls mit der Substratoberfläche.

Um die geforderte Leistungsdichte für den Aufheizprozess zu erreichen, können als Energiequellen insbesondere Festkörper- oder Moleküllaser verwendet werden. Besonders geeignet sind Festkörperlaser, wie die Neodym: YAG-Laser oder Moleküllaser, wie beispielsweise der  $\text{CO}_2$ -Laser.

Der für die Materialbearbeitung wichtigste Moleküllaser ist der  $\text{CO}_2$ -Laser, der über 100 Wellenlängen im Bereich 9,14  $\mu\text{m}$  bis 11,01  $\mu\text{m}$  mit einer Maximalintensität bei 10,6  $\mu\text{m}$  aufweist. Er zeichnet sich durch einen hohen Wirkungsgrad und eine hohe Ausgangsleistung im kontinuierlichen Betrieb ab. Der in der Praxis erreichbare Wirkungsgrad  $\eta$  liegt in der Grössenordnung von  $\eta = 0,3$ . Je nach Laserkonstruktion erreicht man Strahlungsleistungen im kontinuierlichen Betrieb von typischerweise bis zu 25 kW.

Bei Verwendung eines  $\text{CO}_2$ -Lasers im erfindungsgemässen Verfahren hängt die Leistungsdichte von der Optimierung der übrigen Prozessparameter ab. Bei Wechselwirkungszeiten, definiert durch das Verhältnis von Strahldurchmesser zu Rastergeschwindigkeit, liegt die Leistungsdichte zweckmässigerweise zwischen 100 und 1500 W/mm<sup>2</sup>, und bevorzugt zwischen 300 und 700 W/mm<sup>2</sup>.

Der für technische Anwendungen wichtigste Festkörperlaser ist der Nd (Neodym): YAG-Laser. YAG ist die Abkürzung für Yttrium-Aluminium-Granat ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Der leistungstärkste Laserübergang eines Nd: YAG-Lasers liegt bei der Wellenlänge  $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ . Ein wesentlicher Vorteil von Nd: YAG-Lasern gegenüber  $\text{CO}_2$ -

Lasern liegt in der durch die kürzere Lichtwellenlänge bedingten Möglichkeit der Strahlführung des YAG-Lasers mittels Glasfasern sowie in der verbesserten Absorption bei der Behandlung von Aluminiumsubstraten.

Das Prinzip des erfindungsgemässen laserinduzierten Pulverbeschichtungsverfahrens für die Herstellung von SiC enthaltenden MMC-Schichten (6) auf Aluminiumsubstraten (3) ist beispielhaft in Figur 2 dargestellt. Das Aufbringen des Pulvergemisches (1), welches ein Pulver einer vorlegierten Al-Si-Legierung, ein Si-Pulver und SiC-Partikel enthält, geschieht mittels einer Gasströmung eines inerten Gases, wie beispielsweise Helium (He), Argon (Ar), Stickstoff (N<sub>2</sub>) oder Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), welches das Pulvergemisch durch eine Düse (2) bewegt und auf die Oberfläche des Substrates (3) leitet. Ein Teil der Flugbahn des Pulvergemisches durchläuft den Laserstrahl (4), in dem das Pulvergemisch, insbesondere die SiC-Partikel, viel Wärme aufnehmen und diese teilweise beim Auftreffen auf die Substratoberfläche an das Substrat (3) abgeben. Der Laserstrahl (4) ist in der Weise angeordnet, dass er einerseits ein Teil der Flugbahn des Pulvergemisches durchläuft und andererseits die Auftrefffläche des Pulvergemisches (5) auf der Substratoberfläche aufheizt.

Da das Pulvergemisch auf seiner Flugbahn von der Düse auf die Substratoberfläche von der Gasströmung eines inerten Gases bewegt wird, verhindert dieses die Oxidation der Pulverpartikel während deren Aufheizung im Laserstrahl und schafft zudem eine inerte Atmosphäre an der Auftrefffläche des Pulvergemisches auf der Substratoberfläche, und schützt damit auch die Schmelzzone an der Substratoberfläche gegen Oxidation.

Durch die kurzen Prozesszeiten ist der Verlust von Legierungselementen durch Verdampfen vernachlässigbar. Die Depositionsparameter werden zudem in der Weise gewählt, dass die Substratoberfläche nur bis zu einer Tiefe von einigen Mikrometern, d.h. zwischen z.B. 10 und 150 µm, und insbesondere weniger als 60 µm, aufgeschmolzen wird, so dass die stoffliche Zusammensetzung der MMC-Schicht im wesentlichen der des Pulvergemisches entspricht. Dieses Verfahren erlaubt die Herstellung von MMC-Schichten mit einer sehr geringen Porosität von kleiner als 5 % und einer ausgezeichneten Haftfestigkeit mit dem Substrat.

Für das laserinduzierte Pulverbeschichtungsverfahren kann anstelle von vorlegiertem AlSi-Pulver auch Aluminium- und Siliziumpulver in der gewünschten Zusammensetzung verwendet werden.

Eine möglichst hohe Legierungstemperatur gewährleistet eine geringe Viskosität der Schmelze und damit deren optimale Durchmischung infolge der Marangoni-Konvektion, was zu einer hohen Homogenität der resultierenden MMC-Schicht führt.

Im Rahmen der erfinderischen Tätigkeit wurde auch gefunden, dass die Wärmeaufnahme der Pulverbestandteile zu einem wesentlichen Anteil auf ihrem Weg durch den Laserstrahl während ihrer Flugbahn von der Düse auf die Substratoberfläche geschieht und neben der Leistung des Laserstrahls wesentlich von den Absorptionseigenschaften und der Verweildauer der Partikel im Laserstrahl sowie von deren Masse, Wärmekapazität und ihrem mittleren Durchmesser abhängt. Eine vereinfachte mathematische Beschreibung der mittleren Temperaturänderung eines Pulverpartikels auf seiner Flugbahn durch den Laserstrahl kann durch Gleichung (2) erfolgen. In dieser Beschreibung wird eine mögliche Phasenänderung des Partikels während seiner Wärmeaufnahme, wie beispielsweise ein Phasenübergang von der festen in die flüssige Phase, nicht berücksichtigt.

$$(2) \quad \Delta T = [A \cdot p \cdot t_p \cdot \pi \cdot R_p^2] \cdot \left[ \frac{1}{m \cdot C_p} \right]$$

A: Absorptionkoeffizient  
 p: Leistungsdichte des Lasers [W/m<sup>2</sup>]  
 t<sub>p</sub>: Verweildauer des Partikels im Laserstrahl [s]  
 R<sub>p</sub>: Mittlerer Radius der Partikel [m]  
 m: Masse des Partikels  
 C<sub>p</sub>: Wärmekapazität des Partikels

Unter der Annahme einer typischen Verweilzeit der Partikel im Laserstrahl von t<sub>p</sub> = 6·10<sup>-4</sup>s und einer Leistungsdichte eines CO<sub>2</sub>-Lasers von p = 4,55·10<sup>8</sup>W/m<sup>2</sup> wurden mittels Gleichung (2) die mittleren Temperaturänderungen der für die im erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Pulverpartikel berechnet. Die Resultate dieser Berechnungen und die dabei verwendeten partikelspezifischen Stoffwerte wie Absorptionskoeffizient, mittlerer Partikeldurchmesser, Wärmekapazität und Dichte sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabell 2:

Approximative, berechnete Temperaturerhöhung $\Delta T$ der für die im erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Pulverpartikel während ihrer Wärmeaufnahme im Laserstrahl, wobei eine Leistungsdichte des CO <sub>2</sub> -Lasers von $p = 4,55 \cdot 10^8 \text{ W/m}^2$ und eine Verweilzeit der Partikel im Laserstrahl von $t_p = 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ angenommen wurden.				
	Einheiten	AlSi12	Si	SiC
A	[-]	0.1	0.2	0.5
R <sub>p</sub>	[m]	25e-6	25e-6	25e-6
C <sub>p</sub>	[J/kg·K]	900	700	670
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	2.65e3	2.33e3	3.15e3
$\Delta T$	[K]	336	983	1900

Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, dass von den materialspezifischen Grössen der Absorptionskoeffizient A den grössten Einfluss auf die Wärmeaufnahme der Partikel ausübt. Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten A ist von mehreren Parametern wie beispielsweise der Temperatur T und dem Zustand der Partikeloberfläche (Rauigkeit, Oxidationsschicht) abhängig. Bei den in Tabelle 2 angeführten Absorptionskoeffizienten A handelt es sich um Näherungswerte, und diese geben einen Hinweis über die Grössenordnung ihres Einflusses auf die Wärmeaufnahme der einzelnen Partikel.

Aufgrund von pyrometrischen Temperaturmessungen liegt die Oberflächentemperatur der Schmelze während der Deposition des Pulvergemisches aus AlSi12, Si und SiC z.B. im Bereich zwischen 1800°C und 2100°C; bei Deposition des entsprechenden Pulvergemisches ohne SiC liegt hingegen die Temperatur in der Schmelzzone nur im Bereich von z.B. 1300°C und 1500°C. Dieser Sachverhalt zeigt den bestimmenden Einfluss der SiC-Partikel auf die Temperatur der Schmelzzone. Durch die hohe Auftreff-Geschwindigkeit der SiC-Partikel von typischerweise 1 bis 4 m/s auf die Oberfläche der Schmelzzone, werden diese infolge ihrer hohen kinetischen Energie, mit welcher sie die Oberflächenspannung der Schmelze problemlos überwinden können, sofort in der Schmelzzone absorbiert. Dank der guten Wärmeleitung zwischen den SiC-Partikeln und der AlSi-Schmelze können die Keramikpartikel ihre Wärmeenergie leicht an die Schmelze abgeben.

Obwohl für das erfindungsgemässe Verfahren möglichst hohe Temperaturen in der Schmelzzone erwünscht sind, liegt die maximal mögliche Schmelzentemperatur bei 2400 °C und wird durch den Dampfdruck von Aluminium und die Zersetzung von SiC begrenzt.

Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, zeigen die für das erfindungsgemässe Verfahren verwendeten Bestandteile ähnliche Werte der Dichte  $\rho$  und stellen damit sicher, dass in der Schmelzphase keine Entmischung der einzelnen Bestandteile erfolgt.

Wie oben dargelegt begünstigen die SiC-Partikel durch ihre hohe Wärmeaufnahme den metallurgischen Beschichtungsprozess. Die Verwendung von SiC ermöglicht zudem die Herstellung von laserinduzierten MMC-Schichten mit relativ geringen thermomechanischen Restspannungen, denn die SiC-Partikel besitzen einen deutlich geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als die AlSi-Matrix. Thermomechanische Restspannungen entstehen bei der Abkühlung aufgrund des unterschiedlichen Ausdehnungsverhaltens von Schicht und Substrat sowie aufgrund des Temperaturgradienten zwischen der Schmelzzone und dem Substrat. Ausserdem beeinflussen die Verfahrensparameter des Beschichtungsprozesses die Bildung von thermomechanischen Restspannungen. Durch die im Vergleich zur grossen Wärmekapazität des Substrates kleinflächige Schmelzzone und des während des Prozesses grossen Temperaturgradienten geschieht die Abkühlung der Schmelze sehr schnell, so dass sich die thermomechanischen Restspannungen während dem Beschichtungsprozess nicht abbauen können. Solche im Werkstoff verbleibenden oder eingefrorenen mechanischen Restspannungen können zu Rissbildung in der Schicht und zu Ermüdungserscheinungen des Werkstoffes führen und vermindern so gegebenenfalls seine Lebensdauer.

Die mechanischen Eigenschaften der MMC-Schicht wie Elastizitätsmodul, Härte oder Warm- und Ermüdungsfestigkeit können durch geringe Mengen von Legierungszusätzen, wie beispielsweise Titan, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Magnesium oder Zink verbessert werden. In einem gewissen Bereich lassen sich

durch Legierungszusätze mit kleinem thermischen Ausdehnungskoeffizienten die thermomechanischen Restspannungen in der MMC-Schicht reduzieren. Typische Mengen von Legierungszusätzen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und gegebenenfalls der Weiterverarbeitbarkeit können, bezogen auf die Legierungszusammensetzung bei Cu 0,1 - 5 Gew.-%, bei Zn 0,1 - 7 Gew.-%, bei Mg 0,1 - 6 Gew.-%, bei Ti 0,1 - 1 Gew.-% und bei Fe und Ni 0,1 - 1,5 Gew.-% betragen.

Wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, weisen Si und SiC gegenüber Aluminium kleine thermische Ausdehnungskoeffizienten auf. Zudem zeigen die Werte der Ausdehnungskoeffizienten für AlSi40 + 20% SiC und AlSi40 + 40% SiC, dass durch Zugabe von Si oder SiC zur Legierung die thermische Ausdehnung der MMC-Schicht insgesamt verkleinert wird.

Tabelle 3:

Mittlere thermische Ausdehnungskoeffizienten für im erfindungsgemässen Verfahren verwendete Stoffe.

	thermische Ausdehnungskoeffiz. [-]
Al	23e-6
Si	7.6e-6
SiC	2.4e-6
AlSi40 + 20% SiC	14.2e-6 *
AlSi40 + 40% SiC	11.5e-6 *

\*) berechnet nach der Mischungsregel

Die laserinduzierte Herstellung von SiC enthaltenden MMC-Schichten nach dem erfindungsgemässen Verfahren erlaubt sehr hohe Legierungstemperaturen und begünstigt die Benetzbarkeit der SiC-Partikel in der Schmelze.

Die durch das erfindungsgemässe Verfahren ermöglichten kurzen Legierungszeiten wie auch die gefundenen optimalen Legierungszusammensetzungen verhindern die Bildung von unerwünschtem  $Al_4C_3$  und ermöglichen die Herstellung von homogenen, porenfreien MMC-Schichten bei metallurgisch idealen Prozessparametern.

Die gute Wärmekopplung zwischen dem Laserstrahl und den SiC-Partikeln ermöglicht zudem die Herstellung von MMC-Schichten mit grosser tragender Schichtdicke. Die Zugabe der keramischen SiC-Partikel in die MMC-Legierung verkleinert zudem den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der resultierenden MMC-Schicht und vermindert damit die Gefahr der Rissbildung infolge thermomechanischer Spannungen.

#### Patentansprüche

1. Werkstoff aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit einer verschleissfesten und tragenden MMC-Oberflächenschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die MMC-Schicht homogen verteilte SiC-Partikel in einer betreffend Si-Anteil über-eutektischen AlSi-Matrix mit Si-Primärkristallen enthält und die MMC-Schicht eine Schichtdicke von 200  $\mu\text{m}$  bis 3 mm aufweist.
2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die SiC-Partikel eine Korngrösse zwischen 5  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$  aufweisen.
3. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Si-Kristalle in der AlSi-Matrix eine Korngrösse von 5  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$  aufweisen.
4. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die AlSi-Matrix einen Si-Anteil zwischen 20 und 50 Gew.-% enthält.



5. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die AlSi-Matrix zwischen 1 und 40 Gew.-% SiC als homogen verteilte SiC-Partikel enthält.
6. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der MMC-Schicht weniger als 1 Gew.-%  $Al_4C_3$  enthalten ist.
7. Verwendung des Werkstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 6 für verschleisskritische oder gewichtskritische Anwendungen, bei denen zudem eine hohe Festigkeit des Werkstoffes gefordert wird.
8. Verfahren zur laserinduzierten Herstellung von verschleissfesten und tragenden MMC-Schichten auf Substraten aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, dadurch gekennzeichnet, dass entweder ein Pulvergemisch, enthaltend Si-Pulver, SiC-Partikel und vorlegiertes AlSi-Pulver, oder ein Pulvergemisch, enthaltend Si- und Al-Pulver sowie SiC-Partikel, mittels einer Strömung eines inerten Trägergases durch eine Düse, welche auf die Substratoberfläche gerichtet ist, bewegt wird, und das Pulvergemisch auf seiner Flugbahn zwischen der Düsenöffnung und der Substratoberfläche zur Wärmeaufnahme einen Laserstrahl durchläuft, wobei der Laserstrahl auf die Auftrefffläche des Pulvergemisches auf der Substratoberfläche gerichtet ist, und das Pulvergemisch beim Durchlaufen des Laserstrahls sowie durch die von der auf der Substratoberfläche befindlichen Schmelzzone abgestrahlten Wärme so stark erhitzt wird, dass ein wesentlicher Anteil der für die Herstellung einer homogenen Legierung aus dem Pulvergemisch notwendigen Wärmemenge durch das auf die Substratoberfläche auftreffende Pulvergemisch herbeigeführt wird, und sich auf der Substratoberfläche eine im wesentlichen durch den Laserstrahl und den Strahl des Pulvergemisches begrenzte Schmelzzone bildet, die das Pulvergemisch sowie einen geringen Anteil aufgeschmolzenen Substratmaterials enthält, und eine flächenhafte Bildung einer MMC-Schicht durch eine vorgegebene Relativbewegung zwischen dem zu beschichtenden Substrat und der Auftrefffläche des Pulvergemisches bzw. des Laserstrahls geschieht.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung des Pulvergemisches zwischen 28 und 90 Gew.-% vorlegiertes AlSi12, zwischen 5 und 43 Gew.-% Si sowie zwischen 1 und 50 Gew.-% SiC enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung des Pulvergemisches zwischen 25 und 80 Gew.-% Al, zwischen 10 und 50 Gew.-% Si sowie zwischen 1 und 50 Gew.-% SiC enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Schmelzzone während dem Legierungsprozess zwischen 1300°C und 2100°C liegt.
12. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Substratoberfläche während des Legierungsprozesses bis in eine Tiefe zwischen 10 bis 150 µm, vorzugsweise weniger als 60 µm tief, aufgeschmolzen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel des Pulvergemisches mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 4 m/s auf der Substratoberfläche auftreffen.
14. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeitdauer des flüssigen Legierungszustandes lokal weniger als 0.5 s beträgt.
15. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass zum Pulvergemisch Legierungszusätze, vorzugsweise Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg oder Zn beigegeben werden.
16. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 8 zur Herstellung von verschleissfesten und tragenden MMC-Schichten mit einer Dicke von 200 µm bis 3 mm auf Substraten aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen.

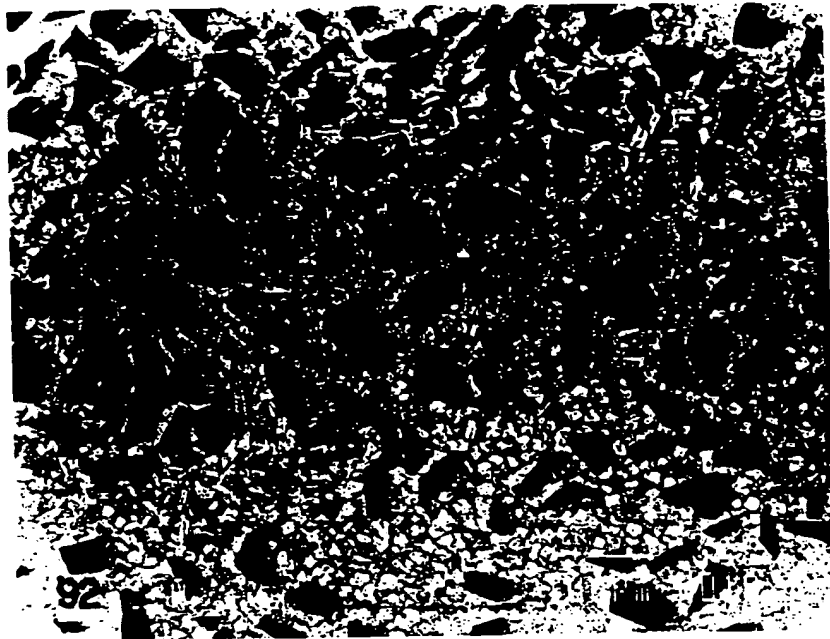


Fig. 1: Metallurgisches Schliffbild einer MMC-Schicht  
auf CEN 42100 mit 40 % SiC in einer AlSi40-Matrix

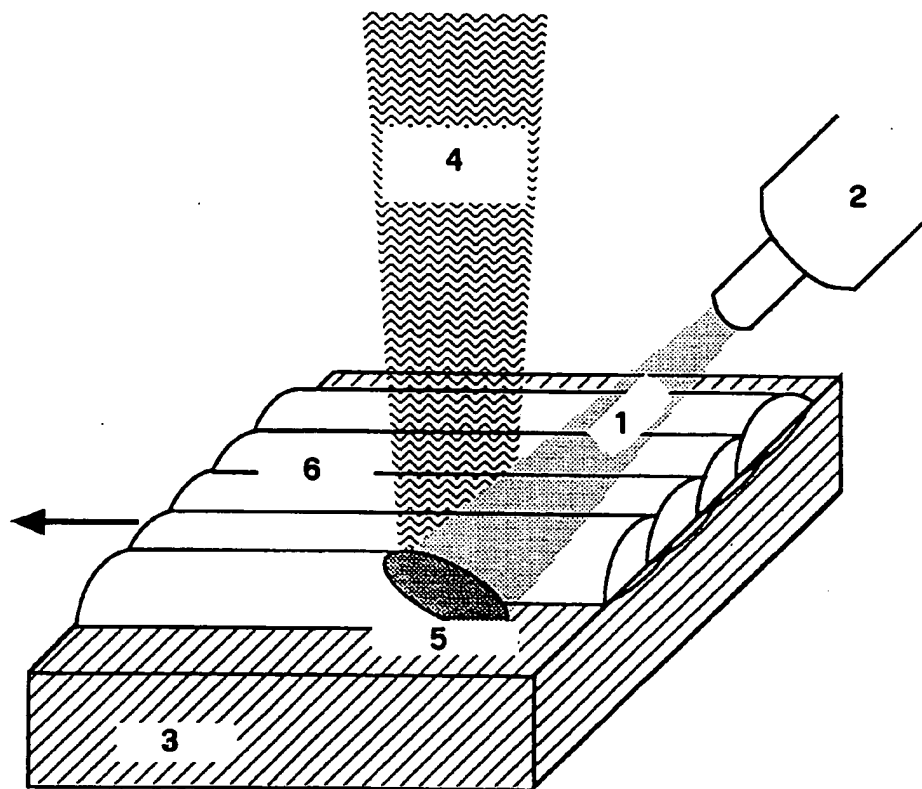


Fig. 2: Prinzip des erfindungsgemässen laserinduzierten Pulverbeschichtungsverfahrens



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 81 0169

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der ausführenden Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D,X	KEY ENGINEERING MATERIALS Bd. 46,47 , 1990 , CH Seiten 415 - 424 G. RICCIARDI ET AL. 'LASER ASSISTED FORMATION OF A WEAR RESISTANT SiC-METAL COMPOSITE ON THE SURFACE OF A STRUCTURAL ALUMINIUM ALLOY' siehe Einleitung * Seite 416, Zeile 11 - Zeile 13; Abbildung 1 * * Seite 417; Abbildung 6 * * Seite 418, Zeile 16 - Zeile 19 * ----	1,2,7,8, 16	C23C24/10 C23C26/02 C22F3/00
D,X	MEMOIRES ET ETUDES SCIENTIFIQUES DE LA REVUE DE METALLURGIE Bd. 89, Nr. 11 , November 1992 , PARIS FR Seiten 711 - 723 XP328376 K.MARCELLOU ET AL. 'TRAITEMENT SUPERFICIEL PAR LASER DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024 PAR INJECTION DE POUDRE DE SiC: ÉTUDE MICROSTRUCTURALE ET COMPORTEMENT EN USURE-FROTTEMENT' siehe englische Zusammenfassung * Seite 712 - Seite 713 * * Abbildung 1 * ----	1,2,5,7, 8,16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)  C23C C22F
A	EP-A-0 411 322 (AUDI)  * Zusammenfassung; Ansprüche * * Spalte 4, Zeile 53 - Spalte 6, Zeile 8 * ----	1-6,11, 12	
A	EP-A-0 488 944 (ALUSUISSE LONZA) * Zusammenfassung; Ansprüche * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>4. Juli 1994</b>	Prüfer <b>Mettler, R-M</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur  I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 (04/92) (P.O.C.)